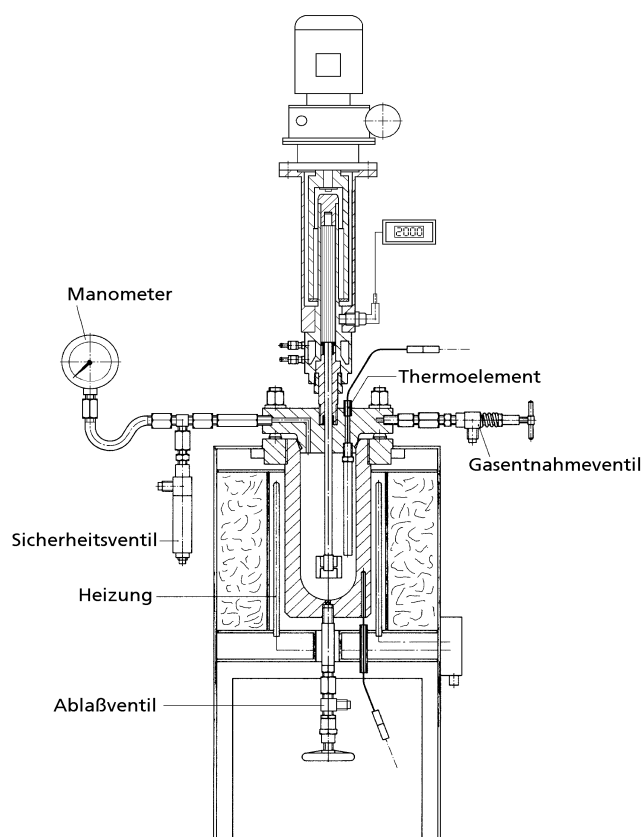


## 3.2 Kohlendioxid

### • Apparative Durchführung und Gliederung der Experimente

Zur Versuchsdurchführung ist eine diskontinuierliche Apparatur (Batchautoklav) verfügbar. Die Proben wurden hängend in den Batchautoklaven mit Rührwerk eingebracht (Abb. 3-35).



**Abb. 3-35:** Batchautoklav für Korrosionsexperimente in Kohlendioxid.

Die Korrosionsexperimente in Kohlendioxid wurden bei einem Druck von 40 MPa und der Temperatur 350 °C durchgeführt. Die silber- und kupferhaltigen Blechproben wurden während 48 h verschiedenen kohlendioxidreichen Medien ausgesetzt. Neben dem reinen überkritischen Kohlendioxid wurde auch der Einfluss des Wassers und des Sauerstoffs untersucht. In der Tabelle 3-10 sind die Versuchsreihen aufgeführt.

**Tab. 3-10:** Versuchsübersicht der Bleche: Materialien und Medien,  
 $p = 40 \text{ MPa}$ ,  $T = 350 \text{ °C}$ ,  $t = 48 \text{ h}$ .

	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O *	CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O / O <sub>2</sub>
Cu	✓	✓ *	✓
Ag/Cu 92.2/7.8 %(g/g)	✓	✓ *	✓
Ag/Cu 72/28 %(g/g)	✓	✓ *	✓ #
Ag	✓	✓ *	✓ #

\* siehe Anhang      # keine Auswertung möglich

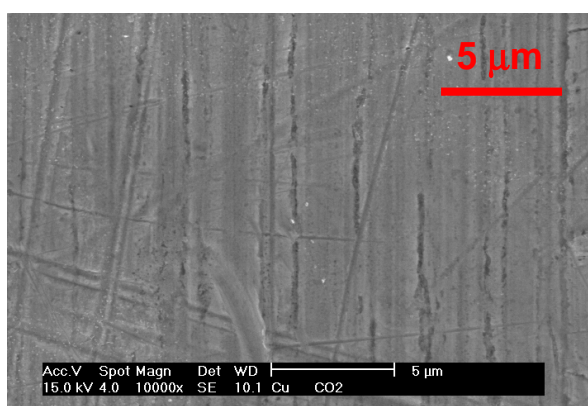
Die charakterisierten Bleche aus den beiden Versuchsreihen ohne Sauerstoff (CO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) zeigen keine prinzipiellen Unterschiede. Ein geringer Wassergehalt des Kohlendioxids bewirkt keine Veränderungen. Deshalb wird folgend nur die Serie in reinem Kohlendioxid vorgestellt. Eine vollständige Charakterisierung aller Proben befindet sich im Anhang.

Die Versuche in dem sauerstoffhaltigen Medium (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>) konnten nur eingeschränkt ausgewertet werden. Neben den Proben korrodieren auch das Reaktormaterial und die Reaktoreinbauten. Die Korrosionsprodukte der Apparatur (besonders Eisen, Nickel und Chrom) reichern sich im Reaktor an und lagern sich auch auf den Proben ab. Hiervon sind besonders die silberreichen Proben betroffen. Weitere Versuche unter korrosiven Bedingungen in diesem diskontinuierlichen Reaktor (Batchreaktor) erscheinen nicht sinnvoll. Eine kontinuierliche Versuchsanlage, die für einen Austrag der Korrosionsprodukte sorgen würde (vgl. Anlage für Wasser in Abb. 3-1), stand für Korrosionsexperimente in Kohlendioxid nicht zur Verfügung.

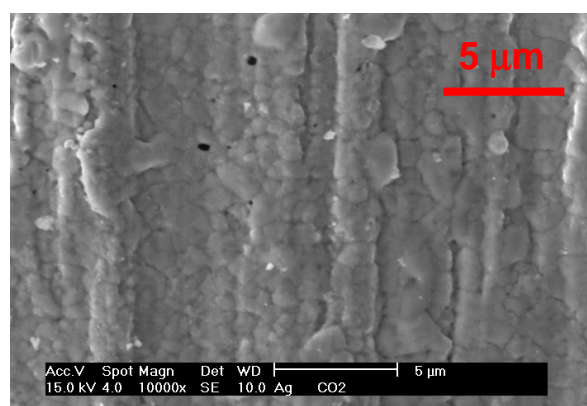
Veränderungen der Probenmasse wurden nur in sauerstoffhaltigem Kohlendioxid festgestellt. An allen Proben, selbst an Silber, nahm die Masse geringfügig zu. Diese sind aber nicht aussagekräftig, da ebenfalls die Korrosionsprodukte der Apparatur zur Massenerhöhung führen. Die relativen Massenänderungen liegen im Bereich zwischen + 0,1 und + 0,4 %(g/g) [Kastner99]. Es kann davon ausgegangen werden, dass nennenswerte Silberabträge nicht auftreten. Auch die Oxidschichten an den kupferhaltigen Proben sind nur sehr dünn.

### • Überkritisches Kohlendioxid

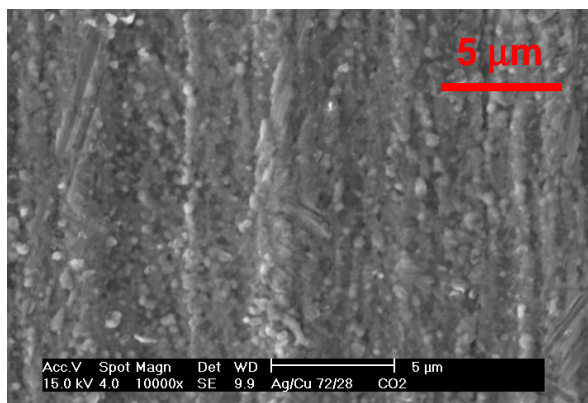
Nach dem Einsatz in überkritischem Kohlendioxid haben alle Proben weiterhin ein metallisches Aussehen. Verglichen mit den unbehandelten Proben wurden optisch keine Veränderungen festgestellt. Auch die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen in allen Fällen noch die Walzspuren der Blechproben (Abb. 3-36). Die SEM-Aufnahmen der unbehandelten gewalzten Bleche sind im Anhang zusammengestellt (vgl. Abb. 7-4).



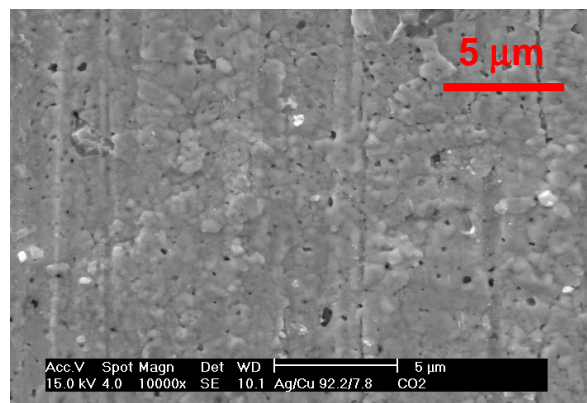
**Abb. 3-36.1:** Kupfer



**Abb. 3-36.2:** Silber



**Abb. 3-36.3:** Ag/Cu 72/28 %(g/g)



**Abb. 3-36.4:** Ag/Cu 92.2/7.8 %(g/g)

**Abb. 3-36:** SEM-Aufnahmen,  
 $p = 40 \text{ MPa}$ ,  $T = 350 \text{ °C}$ ,  $t = 48 \text{ h}$ , Medium:  $\text{CO}_2$ .

Auffällig ist, dass nur die Oberflächen der silberreichen Proben umstrukturierten. Besonders die SEM-Aufnahmen des Silbers zeigen die Ausbildung von Körnern (Abb. 3-36.2). Am Kupfer werden keine morphologischen Veränderungen beobachtet (Abb. 3-36.1). Die Silber/Kupfer-Legierungen nehmen eine Zwischenstellung

ein. Die Oberfläche der silberreichen Legierung Ag/Cu 92.2/7.8 %(g/g) zeigt ein dem reinen Silber ähnliches Verhalten und die kupferreiche Silber/Kupfer-Legierung Ag/Cu 72/28 %(g/g) ist mit dem reinen Kupfer vergleichbar. Folglich korrelieren die Veränderungen mit dem Silber- bzw. Kupferanteil der Proben. Der Unterschied kann mit dem unterschiedlichen Diffusionsvermögen des Silbers und des Kupfers erklärt werden. Die Selbstdiffusionskoeffizienten der beiden Metalle unterscheiden sich bei der Versuchstemperatur von 350 °C um zwei Grössenordnungen (Tab. 3-11). Im Falle des Silbers ist aufgrund des vergleichsweise grösseren Werts die Diffusion begünstigt.

**Tab. 3-11:** Diffusion bei der Temperatur 350 °C.

	Kupfer	Silber
$D$ [m <sup>2</sup> /s]	$3,0 \cdot 10^{-22}$	$2,4 \cdot 10^{-20}$
$D_0$ [m <sup>2</sup> /s]	$0,35 \cdot 10^{-4}$	$0,041 \cdot 10^{-4}$
$Q$ [kJ/mol]	203,6	169,8

Die Selbstdiffusionskoeffizienten  $D$  wurden ausgehend von den in der Literatur [Mehrer90] angegebenen temperaturunabhängigen Grössen  $D_0$  und  $Q$  mit der Gleichung 3-6 berechnet. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion in der festen Phase ist durch einen Arrhenius-Ansatz gegeben.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B \cdot T}\right) \quad (3-6)$$

$D$	: Selbstdiffusionskoeffizient	[m <sup>2</sup> /s]
$D_0$	: Präexponentieller Faktor	[m <sup>2</sup> /s]
$Q$	: Aktivierungsenthalpie	[J]
$k_B$	: Boltzmann-Konstante	[J/K]
	$k_B = 1,380662 \cdot 10^{-23}$	
$T$	: Temperatur	[K]

In den Röntgendiffraktogrammen sind weiterhin die kubisch-flächenzentrierten Reflexfolgen der metallischen Ausgangsphasen zu erkennen (Abb. 3-37). Die Diffraktogramme der unbehandelten Bleche sind zum Vergleich im Anhang beigefügt (vgl. Abb. 7-4).

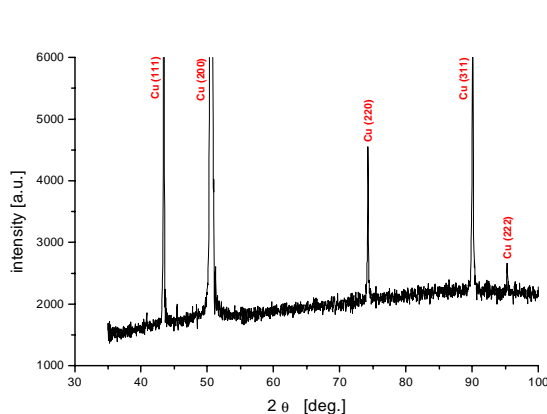


Abb. 3-37.1: Kupfer

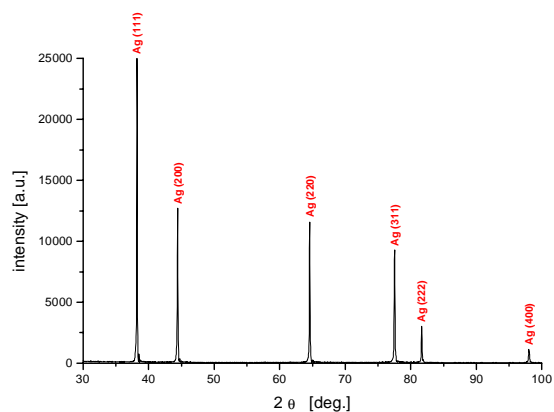


Abb. 3-37.2: Silber

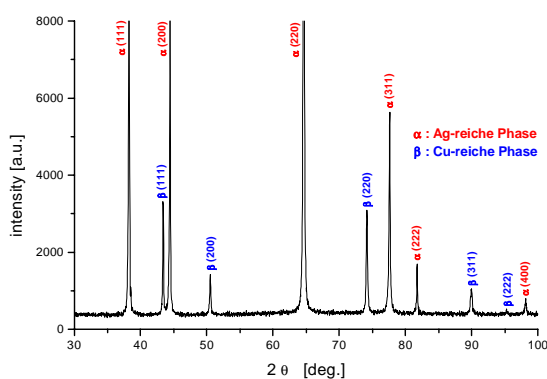


Abb. 3-37.3: Ag/Cu 72/28 % (g/g)

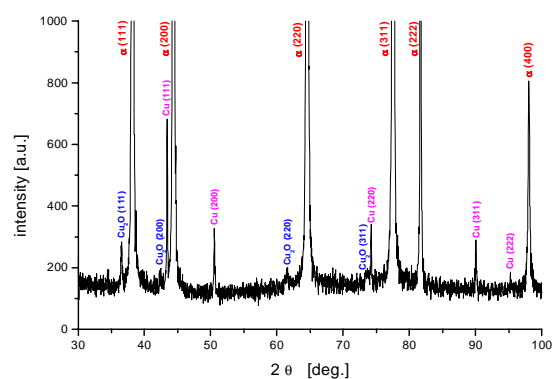


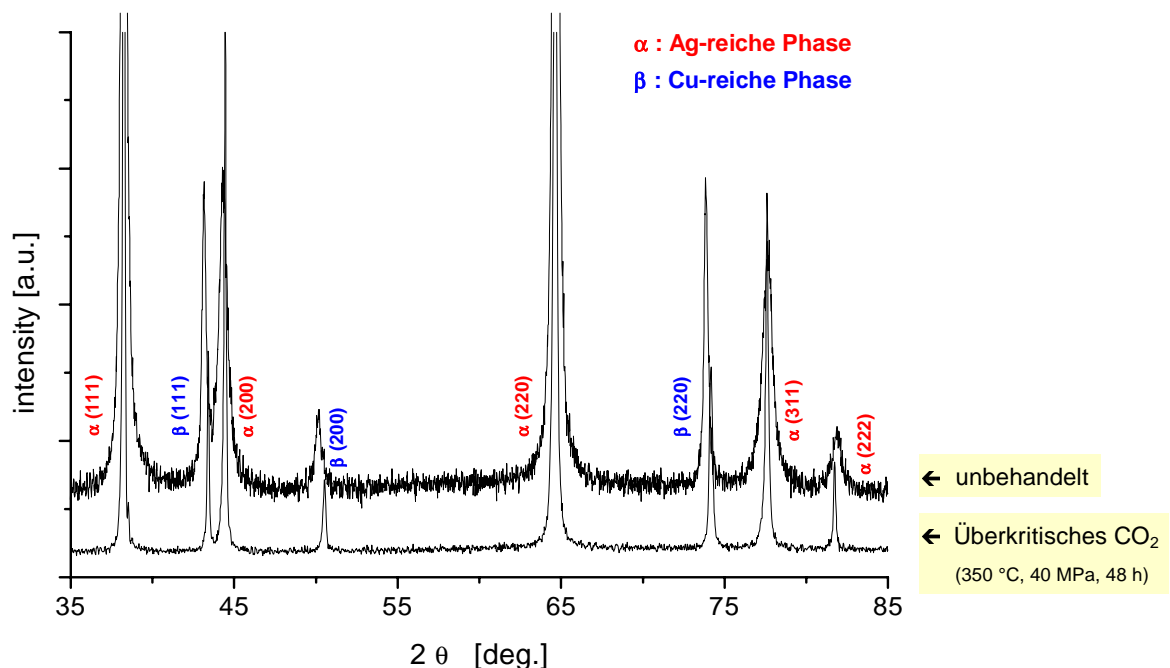
Abb. 3-37.4: Ag/Cu 92.2/7.8 % (g/g)

**Abb. 3-37:** Diffraktogramme (XRD  $\theta/2\theta$ , Cu  $K\alpha_1$ ),  
 $p = 40$  MPa,  $T = 350$  °C,  $t = 48$  h, Medium:  $\text{CO}_2$ .

Das Diffraktogramm der **einphasigen Legierung Ag/Cu 92.2/7.8 % (g/g)** wurde vergrößert abgebildet (Abb. 3-37.4). Neben den Reflexen der silberreichen Ausgangsphase  $\alpha$  sind nach der Behandlung in Kohlendioxid zusätzlich Kupferreflexe zu erkennen. Folglich wird eine zum Teil erfolgte Entmischung festgestellt. Die silberreiche  $\alpha$ -Phase verarmt an Kupfer. Ein Teil des Kupfers oxidierte zu Kupfer(I)-oxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

Die **zweiphasige Legierung Ag/Cu 72/28 %(g/g)** zeigt nach dem Einsatz in Kohlendioxid unverändert nur die Reflexe der beiden Ausgangsphasen  $\alpha$  und  $\beta$  (Abb. 3-37.3). Eine partielle Entmischung wurde anhand der Verschiebung der Reflexlagen bzw. der Gitterkonstanten der silberreichen  $\alpha$ -Phase und der kupferreichen  $\beta$ -Phase festgestellt (Abb. 3-38 und Tab. 3-12). Die Gitterkonstante der  $\beta$ -Phase verkleinerte sich (Reflexverschiebung zu grösseren  $2\theta$ -Werten). Dagegen nimmt die  $\alpha$ -Phase grössere Werte an (Reflexverschiebung zu kleineren  $2\theta$ -Werten).

Die Abbildung 3-38 zeigt vergleichend die Diffraktogramme der unbehandelten zweiphasigen Legierung Ag/Cu 72/28 %(g/g) und der bereits in der Abbildung 3-37.3 dargestellten Probe, die überkritischem Kohlendioxid ausgesetzt wurde. Die Reflexverschiebung wird exemplarisch für die kupferreiche  $\beta$ -Phase beschrieben. Die Reflexe sind zu grösseren  $2\theta$ -Werten verschoben. Dementsprechend sind gemäss der Bragg-Gleichung (vgl. Glg. 1-2) die Netzebenenabstände geringer. Kleinere Netzebenenabstände ziehen bei der Berechnung der Gitterkonstanten mit der entsprechenden Achsenabschnittsgleichung für das kubische System (vgl. Glg. 1-4) eine kleinere Gitterkonstante mit sich.

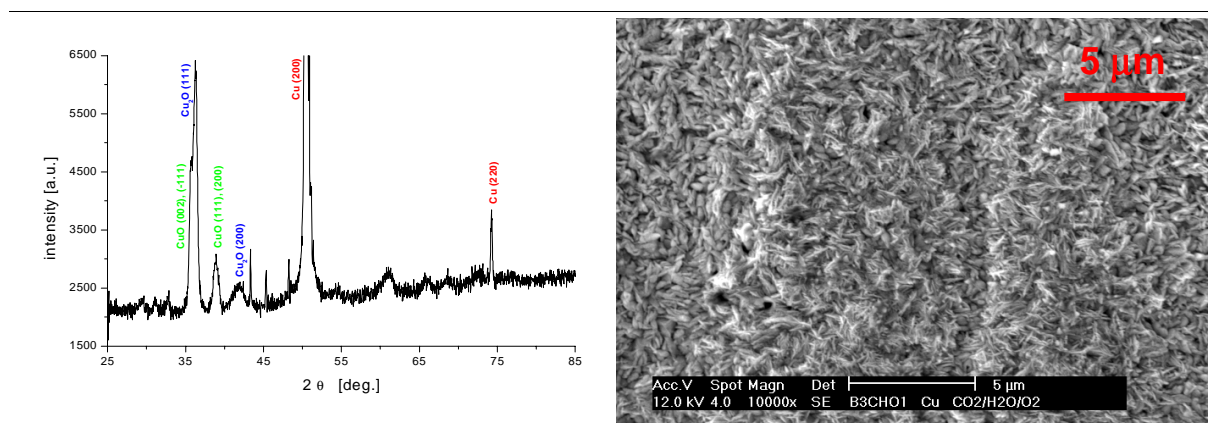


**Abb. 3-38:** Diffraktogramme (XRD  $\theta/2\theta$ , Cu  $K\alpha_1$ ) der zweiphasigen Legierung Ag/Cu 72/28 %(g/g) ( $\alpha$ -Phase und  $\beta$ -Phase), Einfluss des überkritischen CO<sub>2</sub>.

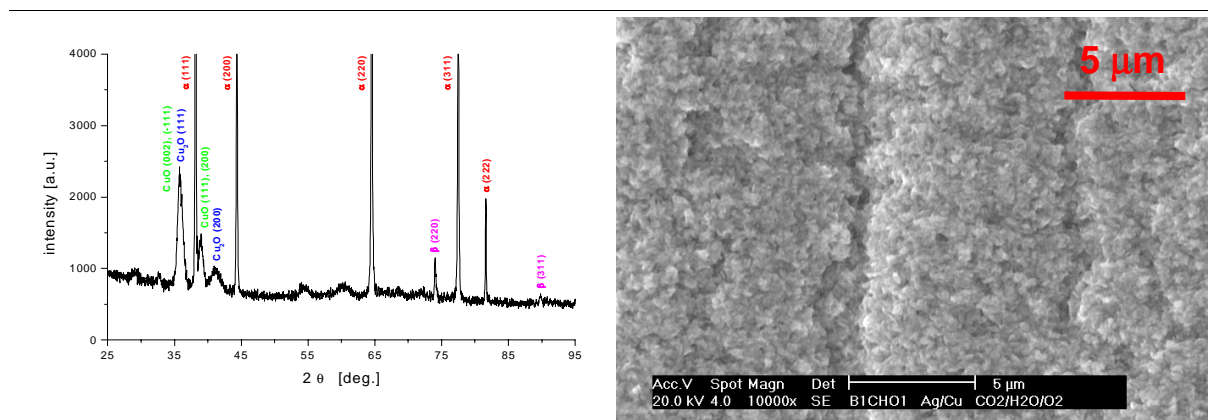
Am Ende dieses Kapitels werden in der Tabelle 3-12 die Gitterkonstanten dieser Proben aus überkritischem Kohlendioxid und der noch folgenden Proben aus sauerstoffhaltigem Kohlendioxid vergleichend mit den unbehandelten Blechen zusammengestellt.

### • Sauerstoffhaltiges überkritisches Kohlendioxid

In der nachfolgenden Abbildung 3-39 wird die Charakterisierung der beiden kupferhaltigen Proben (Kupfer und zweiphasige Legierung Ag/Cu 72/28 %(g/g)) gezeigt.



**Abb. 3-39.1:** Kupfer, XRD  $\theta/2\theta$  (Cu  $K\alpha_1$ ) (links) und SEM (rechts).



**Abb. 3-39.2:** Silber/Kupfer-Legierung 72/28 %(g/g) ( $\alpha$ -Phase und  $\beta$ -Phase), XRD  $\theta/2\theta$  (Cu  $K\alpha_1$ ) (links) und SEM (rechts).

**Abb. 3-39:** Kupferhaltige Bleche, nur die intensitätsstärksten Reflexe wurden indiziert, Fremdphasen im XRD durch Korrosion des Reaktors,  $p = 40$  MPa,  $T = 350$  °C,  $t = 48$  h, Medium:  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 97,65/0,35/2,0$  %(g/g).

Kupferhaltige Proben sind nach der Behandlung mit sauerstoffhaltigem Kohlendioxid mit einer sehr dünnen Kupferoxidschicht belegt. In den SEM-Aufnahmen sind trotz der vorhandenen Oxide noch die Walzstrukturen der Bleche zu erkennen (Abb. 3-39.1 und Abb. 3-39.2). Die Oxidschicht setzt sich aus Kupfer(I)-oxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) und aus Kupfer(II)-oxid ( $\text{CuO}$ ) zusammen. Die breiten Oxidreflexe bestätigen die mittels der Rasterelektronenmikroskopie abgebildeten kleinen Oxidpartikel im Nanometerbereich. An der Oberfläche der oxidierten Kupferprobe sind nadelförmige Partikel des Kupfer(II)-oxids zu erkennen. Die Morphologie der oxidierten Legierung deutet auf das gleichzeitige Vorliegen beider Kupferoxide hin. Vergleichbare Morphologien wurden auch in sauerstoffhaltigem überkritischem Wasser festgestellt (vgl. Abb. 3-24 und Abb. 3-25).

#### • Gitterkonstanten

Die Gitterkonstanten dienen zur Beurteilung des Entmischungs- und des Oxidationsverhaltens der Silber/Kupfer-Legierungen. Hierzu werden die Werte der in den kohlendioxidhaltigen Medien behandelten Proben mit den Ausgangswerten der unbehandelten Bleche gegenübergestellt.

Die Tabelle 3-12 enthält die experimentellen und die theoretischen Werte der eingesetzten Blechproben. Während die theoretischen Werte der Metalle Silber und Kupfer der JCPDS-ICCD-Datenbank [JCPDS96] entnommen werden konnten, wurden die Gitterkonstanten der Legierungsphasen  $\alpha$  und  $\beta$  mit Hilfe der Vegard-Regel bestimmt (vgl. Kap. 2.4.1). Die experimentellen Werte der unbehandelten Proben stimmen im Falle des Kupfers und der kupferreichen  $\beta$ -Phase mit den theoretisch erwarteten Gitterkonstanten überein. Im Falle des Silbers und der silberreichen  $\alpha$ -Phasen ist das Gitter aufgeweitet.



**Tab. 3-12:** Gitterkonstanten in Abhängigkeit des Mediums,  
 $p = 40 \text{ MPa}$ ,  $T = 350 \text{ °C}$ ,  $t = 48 \text{ h}$ .

Metall bzw. Legierung	Ag	Ag/Cu	Ag/Cu 72/28		Cu
w [% (g/g)]		$\alpha$ -Phase 92.2 / 7.8	$\alpha$ -Phase 91.2 / 8.8	$\beta$ -Phase 8.1 / 91.9	
Medium	a [Å]				
CO <sub>2</sub>	4,086(2)	4,085(0)	4,083(6)	3,624(8)	3,614(7)
CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	4,086(3)	4,085(4)	4,083(7)	3,626(3)	3,614(8)
CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O / O <sub>2</sub>	4,086(5)	4,085(6)	4,083(5)	vorhanden *	
unbehandelt (experimentell)	4,088(8)	4,088(0)	4,080(0)	3,637(7)	3,616(3)
unbehandelt (berechnet)	4,086(2) <sup>a</sup>	4,027(1) <sup>b</sup>	4,019(9) <sup>b</sup>	3,638(2) <sup>b</sup>	3,615(0) <sup>a</sup>

\* wenige intensitätsschwache Reflexe

<sup>a</sup> JCPDS-ICCD-Datenbank [JCPDS96]

<sup>b</sup> Vegard-Regel

Mit der Kenntnis der Gitterkonstanten der eingesetzten Proben können nun Veränderungen der Gitterkonstanten der in den Medien CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> eingesetzten Bleche diskutiert werden. Obwohl das Hauptinteresse den Gitterkonstanten der Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  gilt, wurden die Werte des Kupfers und des Silbers mit in die Tabelle aufgenommen. Die Gitterkonstante des **Kupfers** kann als eine Art Standard betrachtet werden. Alle experimentellen Gitterkonstanten des Kupfers liegen im Bereich des Literaturwerts von 3,615 Å [JCPDS96]. So wird deutlich, dass mit dem angewandten Extrapolationsverfahren zur Bestimmung der Gitterkonstanten zuverlässige Werte erzielt werden. Der zuvor erhöhte Wert des **Silbers** nimmt nach dem Einsatz in den kohlendioxidreichen Medien ebenfalls den Literaturwert von 4,086 Å [JCPDS96] an. Somit bewirken diese Versuchsparameter ( $T = 350 \text{ °C}$  und  $p = 40 \text{ MPa}$ ) ein Ausheilen des zuvor gedehnten und verzerrten Silbergitters. Eine Abnahme der Reflexbreiten und die zunehmende theoretische Intensitätsverteilung bestätigen diese Relaxation der ursprünglichen Walztextur (vgl. Abb. 3-37.2).

Im Falle der Silber/Kupfer-Legierungen kann mit den ermittelten Gitterkonstanten auf die Anteile des Silbers und des Kupfers der Legierungsphasen geschlossen werden. Die Grundlage hierfür ist die Vegard-Regel. Diese besagt, dass die Gitterkonstante der Legierungsphase mit den Gitterkonstanten der beiden Legierungskomponenten entsprechend deren Phasenanteilen abgeschätzt werden kann. Umgekehrt kann anhand des Werts der Gitterkonstante auf die Zusammensetzung der Legierungsphasen und so auf die Anteile des Silbers und des Kupfers geschlossen werden.

Im vorliegenden Fall werden die Gitterkonstanten der silberreichen  $\alpha$ -Phase und der kupferreichen  $\beta$ -Phase der eutektischen **Legierung Ag/Cu 72/28 %(g/g)** diskutiert (vgl. Kap. 2.4.1). Nach dem Einsatz in **CO<sub>2</sub>** und in **CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O** wird eine Vergrößerung der Gitterkonstante der  $\alpha$ -Phase und eine Verkleinerung der Gitterkonstante der  $\beta$ -Phase festgestellt. Somit verarmt die ursprüngliche  $\alpha$ -Phase an Kupfer und die Gitterkonstante erhöht sich aufgrund des nun grösseren Silberanteils in Richtung des Silberwerts. Entgegengesetzt ist in der ursprünglichen  $\beta$ -Phase der Kupfergehalt grösser und die Gitterkonstante verkleinert sich in Richtung des Kupferwerts. Zusammenfassend wird so festgestellt, dass die maximale Löslichkeit des Kupfers im Silber ( $\alpha$ -Phase) und die maximale Löslichkeit des Silbers im Kupfer ( $\beta$ -Phase) nicht mehr gegeben ist. Eine partielle Entmischung ist die Folge.

Nach dem Einsatz in sauerstoffhaltigem Kohlendioxid (**CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>**) hat die Gitterkonstante der silberreichen Phase  $\alpha$  einen der  $\alpha$ -Phasen nach den Versuchen in CO<sub>2</sub> und in CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O vergleichbaren Wert. Folglich ist auch der noch im Silber gelöste Kupferanteil vergleichbar. Die Reflexe der kupferreichen Phase  $\beta$  sind nur noch intensitätsschwach und unvollständig vertreten. Hieraus wird geschlossen, dass durch den zugegebenen Sauerstoff besonders das Kupfer dieser  $\beta$ -Phase zu den bereits nachgewiesenen Oxiden (vgl. Abb. 3-37.4) umgesetzt wird.

## 4 Oxidation in der Gasphase

### • Motivation und Gliederung der Experimente

Bei der Oxidation in dem überkritischen Medium Wasser zeigten die Silber/Kupfer-Legierungen im Vergleich zu Kupfer einen erhöhten Anteil an Kupfer(II)-oxid ( $\text{CuO}$ ). Es konnte gezeigt werden, dass diese beschleunigte Oxidbildung mit dem Silberabtrag aufgrund der Korrosivität des sauerstoffhaltigen Wassers korreliert (vgl. Kap. 3.1). Die Legierungen wurden daraufhin auch an Luft bei Atmosphärendruck oxidiert, da hier die Oxidation ohne einen Silberabtrag verläuft und der Einfluss der Korrosivität so separiert werden kann.

Von besonderem Interesse ist dabei das Oxidationsverhalten der Silber/Kupfer-Legierungen. Um die Oxidbildung der beiden Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  der zweiphasigen Silber/Kupfer-Legierung Ag/Cu 72/28 % (g/g) trennen zu können, wird ebenfalls die einphasige Legierung Ag/Cu 92.2/7.8 % (g/g) ( $\alpha$ -Phase) oxidiert. Als Referenz werden Silber und Kupfer, die Randkomponenten des Silber/Kupfer-Systems (vgl. Kap. 2.4.1), untersucht (Tab. 4-1).

Die Temperatur 420 °C wurde gewählt, um einen Vergleich der Oxidation in der Gasphase (Luft) und in der überkritischen Phase (sauerstoffhaltiges Wasser) herstellen zu können. Bei überkritischen Temperaturen von 420 °C wurden sowohl Versuche zum Verhalten der Katalysatoren in sauerstoffhaltigem Wasser (vgl. Kap. 3.1) als auch die Partialoxidationen des Methanols und des Methans in überkritischem Wasser (vgl. Kap. 5) durchgeführt. Die Versuchsdauer bzw. die Oxidationszeit der Blechproben an Luft betrug wie in der überkritischen Phase 65 h.

Neben einer vergleichenden Untersuchung aller Proben bei der Temperatur 420 °C wurde temperaturabhängig die zweiphasige Legierung Ag/Cu 72/28 % (g/g) untersucht. Die Temperatur wurde in Intervallen von 90 °C im Bereich zwischen 240 und 510 °C variiert. Dementsprechend gliedern sich die Oxidationen an Luft in zwei Versuchsreihen:

- Vergleich der Proben bei der Temperatur 420 °C
- Silber/Kupfer-Legierung 72/28 % (g/g): Variation der Temperatur

Die Tabelle 4-1 gibt einen Überblick der Oxidationen in der Gasphase.

**Tab. 4-1:** Versuchsübersicht der Bleche: Materialien und Temperaturen, Oxidation an Luft,  $t = 65$  h.

	Temperatur [°C]			
	240	330	420	510
Cu			✓	
Ag/Cu 72/28 %(g/g)	✓	✓	✓	✓
Ag/Cu 92.2/7.8 %(g/g)			✓	
Ag			✓	

✓ durchgeführte Experimente

Die Wahl dieser Temperaturen erlaubt einen Vergleich mit den Experimenten in sauerstoffhaltigem Wasser. Die Temperatur 330 °C entspricht unterkritischen Bedingungen des Wassers. Den Vergleich mit überkritischen Bedingungen ermöglicht die Temperatur 420 °C (vgl. Tab. 3-5).

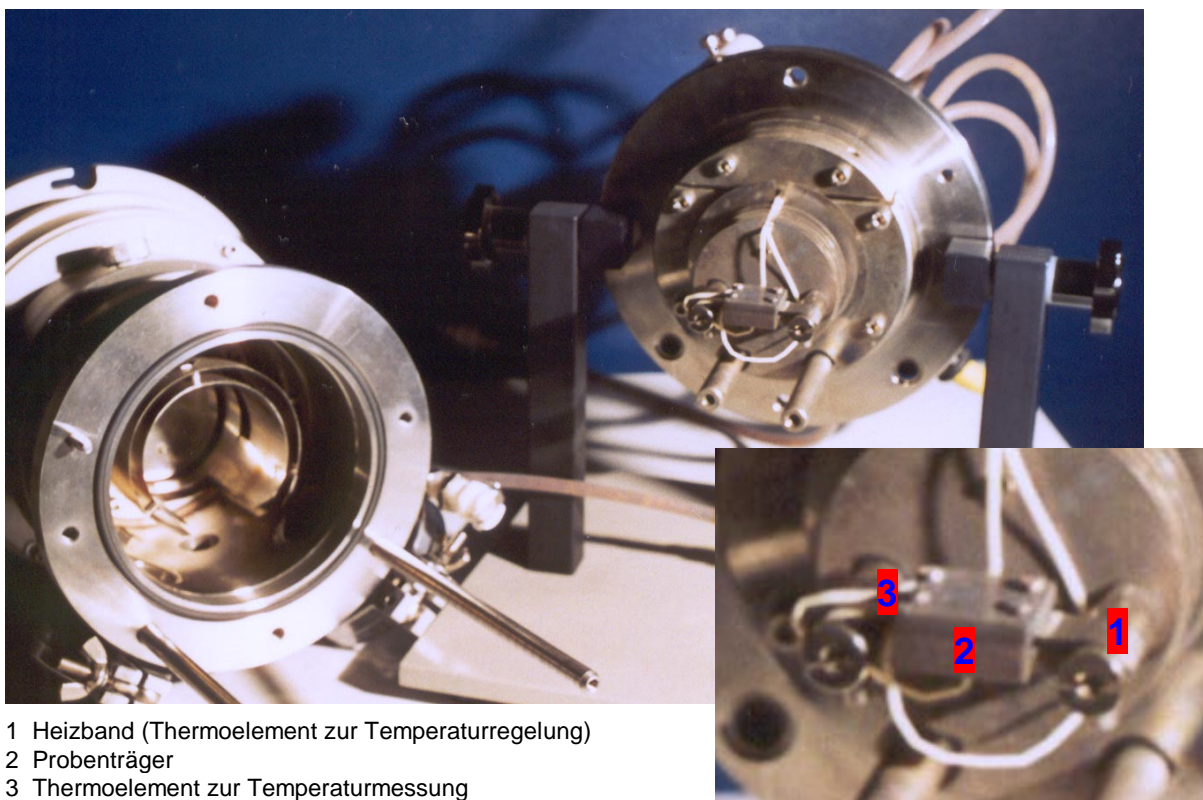
## • Apparativedurchführung

Um die Oxidationen der metallischen Proben an Luft in situ zu verfolgen, wurden die Experimente in einer modifizierten Diffraktionskammer (Bühler HDK 2.4) durchgeführt, die auf einem Diffraktometer mit Bragg-Brentano Geometrie (Siemens D500) montiert wurde. Somit können die Phasenänderungen, die sich bildenden Kupferoxide und die sich verändernden Reflexe der Ausgangsphasen, zugleich röntgendiffraktometrisch als Funktion der Zeit erfasst werden.

Die Abbildung 4-1 zeigt ein Lichtbild des Inneren der Röntgendiffraktionskammer (Bühler HDK 2.4). Die Originalausführung dieser Diffraktionskammer sieht ein Metallband (1) vor, das zugleich als Heizung und zur Aufnahme der Probe fungiert. Nachteilig ist, dass aufgrund des  $\theta/2\theta$ -Betriebs des Diffraktometers die Probe im Zentrum des  $\omega$ -Kreises sich mit der halben Winkelgeschwindigkeit wie der Detektor

mitbewegt. Das führt zwangsläufig dazu, dass die Probe verkippt, bei entsprechend hohem Bragg-Winkel verrutscht und sich aus dem Strahlengang entfernt. Deshalb wurde ein Probenträger (2) konzipiert und angefertigt, der die Probe am Heizband (1) und somit im Strahlengang fixiert. Mit diesem Probenträger ist es dann möglich kompakte Proben zu untersuchen. Allerdings muss erwähnt werden, dass der Drehpunkt der Probe, die am Probenträger montiert und höhenjustiert wurde, nicht mehr im Zentrum des  $\omega$ -Kreises liegt. Durch den Versatz kommt es zu einer Verschiebung der Reflexlagen.

Die Temperaturregelung erfolgt am Heizband. Die für die Oxidation relevante Temperatur wird mit einem zusätzlichen Thermoelement (3) direkt an der Probe gemessen. Aufgrund der oxidativen Gasatmosphäre wird die Kammer mit einem PtRh9010-Heizband und PtRh9010/Pt-Thermoelementen betrieben.



- 1 Heizband (Thermoelement zur Temperaturregelung)
- 2 Probenträger
- 3 Thermoelement zur Temperaturmessung

**Abb. 4-1:** Lichtbild der geöffneten in situ Diffraktionskammer HDK 2.4 mit vergrößerter Darstellung des Probenträgers.

Die Parameter zur Aufnahme der Diffraktogramme müssen zugleich an das Probensystem und die apparativen Gegebenheiten angepasst werden. Zur Detektion steht nur ein Szintillationszähler zur Verfügung, der eine lange Messzeit verursacht. Um die Phasenänderungen der Metallproben im Verlauf der Zeit dennoch hinreichend erfassen zu können, wurde nur ein ausgewählter  $2\theta$ -Bereich der intensitätsstärksten Reflexe mit einer Schrittweite von  $0,05^\circ$  detektiert. Zur Aufnahme eines einzelnen Diffraktogramms wurde eine Zeit von 30 Minuten gewählt. Während der gesamten Versuchszeit von 65 h erfolgten fortlaufend Messungen bei isothermen Bedingungen.

#### • Vergleich der Proben bei der Temperatur $420^\circ\text{C}$

Die in der Tabelle 4-1 aufgeführten kupferhaltigen Proben (Kupfer und Silber/Kupfer-Legierungen) werden hinsichtlich der Kupferoxidbildung an Luft bei der Temperatur  $420^\circ\text{C}$  vergleichend diskutiert. Dazu sind in den folgenden Abbildungen 4-2.1 bis 4-2.4 die Diffraktogramme in Abhängigkeit der Oxidationszeit in Zeitintervallen von 5 h dargestellt. Diese Diffraktogrammserien umfassen den  $2\theta$ -Bereich zwischen  $34^\circ$  und  $46^\circ$ . In diesem Bereich liegen die intensitätsstärksten Reflexe des Kupfer(I)-oxids ( $\text{Cu}_2\text{O}$  (111) und  $\text{Cu}_2\text{O}$  (200)) und des Kupfer(II)-oxids ( $\text{CuO}$  (002), (-111) und  $\text{CuO}$  (111), (200)) [JCPDS96], die zur Beschreibung der zeitabhängigen oxidischen Phasenanteile dienen.

Die Oxidation des Kupfers in der Gasphase ist in der älteren Literatur beschrieben. Die Wachstumsgesetze der Oxidschichten (Kinetik) sind meist auf einen bestimmten Temperaturbereich begrenzt und zum Teil widersprüchlich. Darüber hinaus hängt die Kinetik entscheidend von der Probe selbst (z. B. Morphologie) und Parametern der Gasphase (z. B. Sauerstoffpartialdruck) ab [Raynaud84, Rönquist60, Tylecote52].

Unumstritten ist aber der qualitative zeitabhängige Verlauf der oxidischen Phasenanteile. Die Bildung von Kupfer(I)-oxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) durchläuft gewöhnlich ein Maximum,

während der Anteil an Kupfer(II)-oxid ( $\text{CuO}$ ) kontinuierlich gegen einen Maximalwert strebt. Dieses Ergebnis wurde auch bereits mit in situ Röntgentechniken, der Röntgendiffraktometrie (XRD) [Kolarik93, Roesner98] und der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) [Hilbrandt97] bestätigt.

In dieser Arbeit konnte die in der Literatur beschriebene Oxidation des **Kupfers** qualitativ bestätigt werden. In der Abbildung 4-2.1 zeigt die Intensität der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Reflexe einen Maximalwert bei der Zeit von 15 h. Die Intensität der  $\text{CuO}$ -Reflexe, und so auch der Phasenanteil an  $\text{CuO}$ , steigt stetig mit zunehmender Zeit. Der Anteil an  $\text{CuO}$  ist bei dieser Temperatur von 420 °C gering.

Auch die **zweiphasige Legierung Ag/Cu 72/28 %(g/g)** (Ag-reiche  $\alpha$ -Phase und Cu-reiche  $\beta$ -Phase) bildet beide Kupferoxide (Abb. 4-2.2). Die Reflexe des  $\text{Cu}_2\text{O}$  gewinnen mit zunehmender Zeit noch an Intensität. Beide Reflexdubletts des  $\text{CuO}$  werden langsam intensitätsstärker. Der Phasenanteil an  $\text{CuO}$  ist im Vergleich zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  aber gering.

Während der Oxidation der **einphasigen Legierung Ag/Cu 92.2/7.8 %(g/g)** (Ag-reiche  $\alpha$ -Phase) konnte ausschliesslich Kupfer(II)-oxid ( $\text{CuO}$ ) nachgewiesen werden. Die Oxidation ist bereits zum Zeitpunkt des ersten Diffraktogramms nach 5 h abgeschlossen, da im weiteren zeitlichen Verlauf keine Phasenänderungen festgestellt werden (Abb. 4-2.3).

Reines **Silber** oxidiert an Luft bei Atmosphärendruck nicht. Die Diffraktogramme zeigen unverändert nur die Reflexe des Silbers (Abb. 4-2.4). Eine Bildung von Silberoxid (kubisches  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) durch die direkte Oxidation des Silbers wird erst bei höheren Sauerstoffdrücken möglich [Wiberg85].

Ein **Vergleich der Oxidation der Silber/Kupfer-Legierung Ag/Cu 72/28 %(g/g)** (Abb. 4-2.2) **mit Kupfer** (Abb. 4-2.1) zu einem bestimmten Zeitpunkt anhand der relativen Intensitäten ist nicht sinnvoll, da beide Blechproben eine Vorzugsorien-

tierung der aufwachsenden Kupferoxide erkennen lassen. Um dennoch eine vergleichende Aussage treffen zu können, wird die zeitabhängige Veränderung der Oxidreflexe betrachtet. Während die CuO-Reflexe beider Proben zwar langsam zunehmen, aber keine signifikanten Unterschiede deutlich werden, ist die zeitabhängige Bildung des Cu<sub>2</sub>O aussagekräftiger. Die Oxidation der Kupferprobe verläuft im Zeitraum von 65 h über ein Maximum der Phasenanteile an Cu<sub>2</sub>O, das bei der Temperatur 420 °C nach einer Zeit von 15 h überschritten wird (Abb. 4-2.1). Im gleichen Zeitraum wird im Falle der Legierung dieses Maximum noch nicht erreicht (Abb. 4-2.2). Daraus folgt, dass die Oxidation der Kupferprobe verglichen mit der Silber/Kupfer-Legierung weiter fortgeschritten ist. Der Silberanteil der Legierungen hemmt somit die Oxidation des Kupfers.



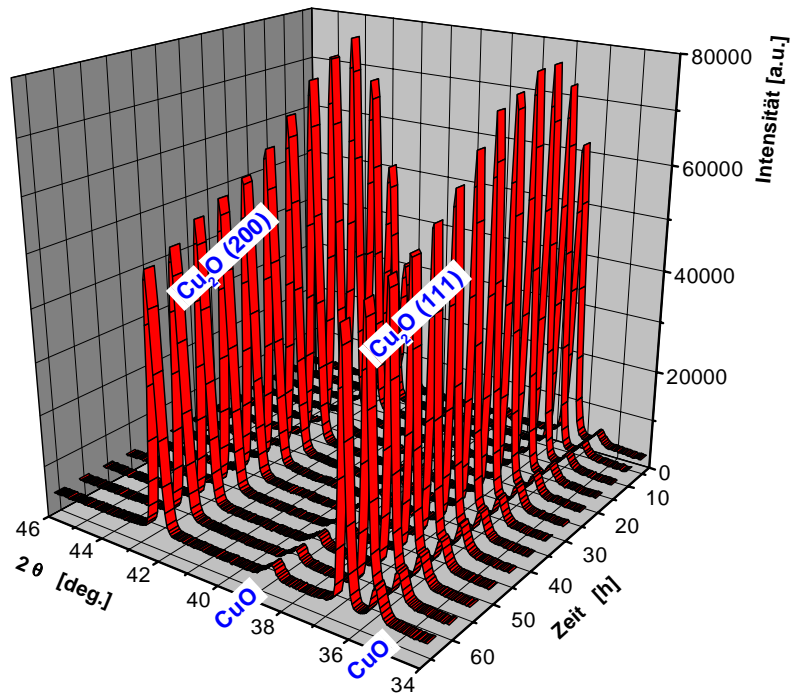


Abb. 4-2.1 Kupfer,  $T = 420\text{ }^\circ\text{C}$ .

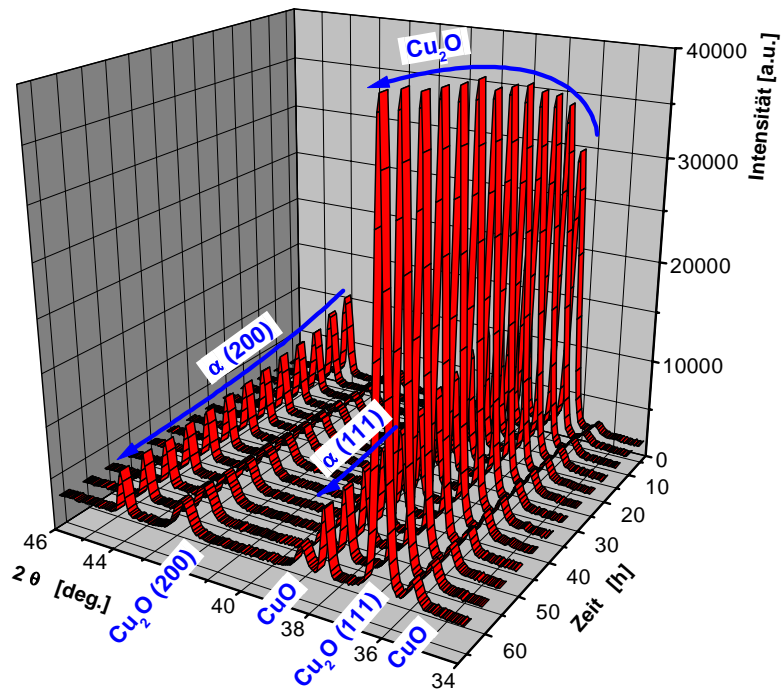
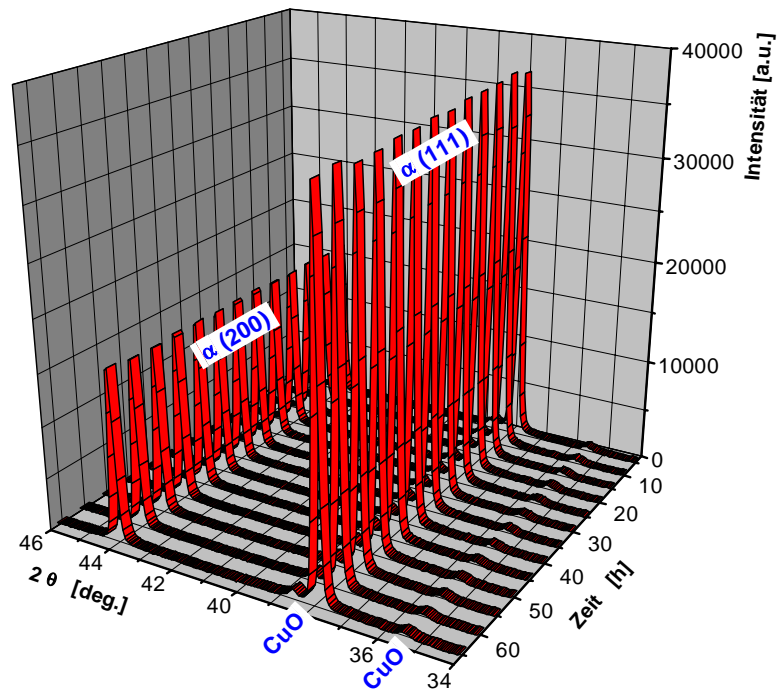
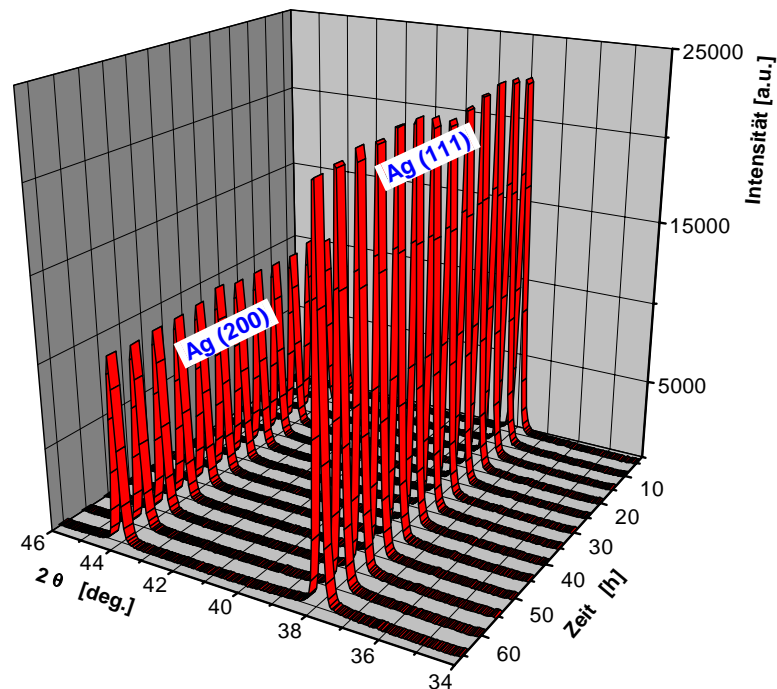


Abb. 4-2.2 Silber/Kupfer-Legierung 72/28 % (g/g) ( $\alpha$ -Phase und  $\beta$ -Phase),  $T = 420\text{ }^\circ\text{C}$ .



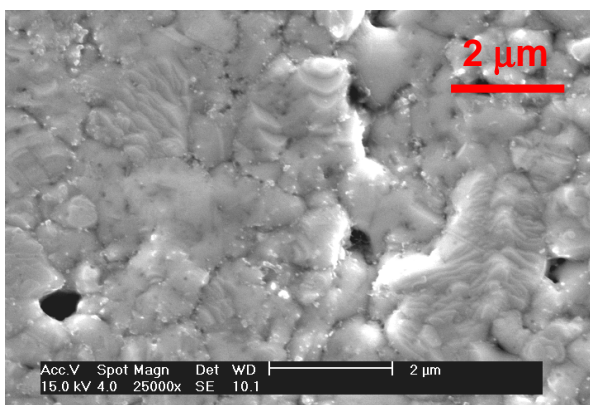
**Abb. 4-2.3** Silber/Kupfer-Legierung 92.2/7.8 %(g/g) ( $\alpha$ -Phase),  $T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



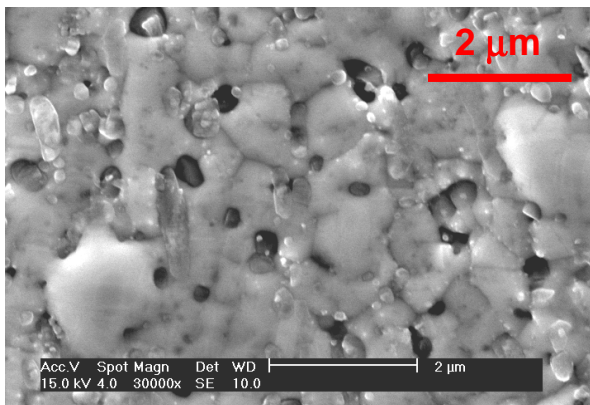
**Abb. 4-2.4:** Silber,  $T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Abb. 4.2:** In situ Röntgendiffraktometrie an Luft (XRD  $\theta/2\theta$ , Cu  $K\alpha_1 + K\alpha_2$ ), Vergleich der Blechproben,  $T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 65\text{ h}$ .

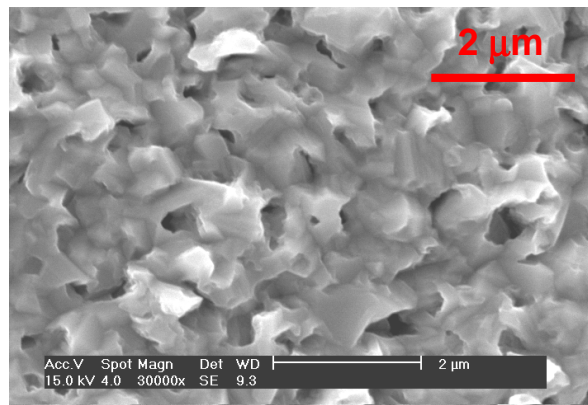
Nach den in situ Oxidationen mit Luftsauerstoff bei der Temperatur 420 °C wurden die silberhaltigen Proben rasterelektronenmikroskopisch (SEM) untersucht. An allen Proben wurden deutliche morphologische Veränderungen festgestellt (Abb 4.3). Die SEM-Aufnahmen der unbehandelten metallischen Proben sind zum Vergleich im Anhang zusammengestellt (vgl. Abb. 7-4). Die Kupferprobe konnte nicht charakterisiert werden, da die Oxidschicht während des Abkühlens der Diffraktionskammer und beim Ausbau der Probe abplatzte.



**Abb. 4-3.1:** Silber



**Abb. 4-3.2:** Ag/Cu 92.2/7.8 %(g/g)  
( $\alpha$ -Phase)



**Abb. 4-3.3:** Ag/Cu 72/28 %(g/g)  
( $\alpha$ -Phase und  $\beta$ -Phase)

**Abb. 4-3:** SEM-Aufnahmen nach in situ Röntgendiffraktometrie an Luft,  $t = 65$  h,  
 $T = 420$  °C.

Die SEM-Aufnahme des **Silbers** zeigt unterschiedliche morphologische Veränderungen (Abb. 4-3.1). Neben der Ausbildung von Körnern wird in bestimmten Bereichen auch eine facettierte Oberfläche beobachtet. Der Einfluss der Temperatur führt zu einer Umstrukturierung und so auch zur Bildung der Körner. Die beob-

achtete Facettierung der Oberfläche ist auf den Einfluss des Sauerstoffs und der Temperatur zurückzuführen. Die Facettierung der Silberoberfläche ist in sauerstoffhaltigen Gasatmosphären bekannt [Rehren91]. Damit verbunden ist die Diffusion von Sauerstoff in das Silbervolumen und die Ausbildung unterschiedlicher Sauerstoffspezies (vgl. Kap. 2.1.1) [Nagy99a].

Die einphasige **Silber/Kupfer-Legierung 92.2/7.8 %(g/g)** ( $\alpha$ -Phase) hat einen überwiegend metallischen Charakter, da an der Oberfläche Körner und Korngrenzen zu erkennen sind (Abb. 4-3.2). Das röntgendiffraktometrisch nachgewiesene Kupfer(II)-oxid ( $\text{CuO}$ ) (vgl. Abb. 4-2.3) bildet keine geschlossene Oxidschicht aus. An der Oberfläche sind nur vereinzelt Oxidpartikel zu erkennen. Die sichtbaren Hohlräume enthalten vermutlich Kupferoxid. Aus der Kombination der mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (SEM) erhaltenen Ergebnisse folgt, dass in oberflächennahen Bereichen dieser oxidierten Legierung ein Silbergerüst vorliegt, in dessen Hohlräumen das Kupfer(II)-oxid eingelagert ist.

Die SEM-Aufnahme der zweiphasigen **Silber/Kupfer-Legierung 72/28 %(g/g)** ( $\alpha$ -Phase und  $\beta$ -Phase) zeigt eine oxidische Oberfläche (Abb. 4-3.3). Die Morphologie dieser bei der Temperatur 420 °C oxidierten Probe kann nicht alleine dem kubischen Kupfer(I)-oxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) oder dem monoklinen Kupfer(II)-oxid ( $\text{CuO}$ ) zugeordnet werden. Typische würfelförmige oder oktaedrische  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Partikel bzw. nadel- oder plättchenförmige  $\text{CuO}$ -Partikel werden nicht beobachtet. Zur Klärung dieser Frage werden die folgenden Untersuchungen zum temperaturabhängigen Oxidationsverhalten dieser Legierung beitragen.

- **Silber/Kupfer-Legierung 72/28 %(g/g): Variation der Temperatur**

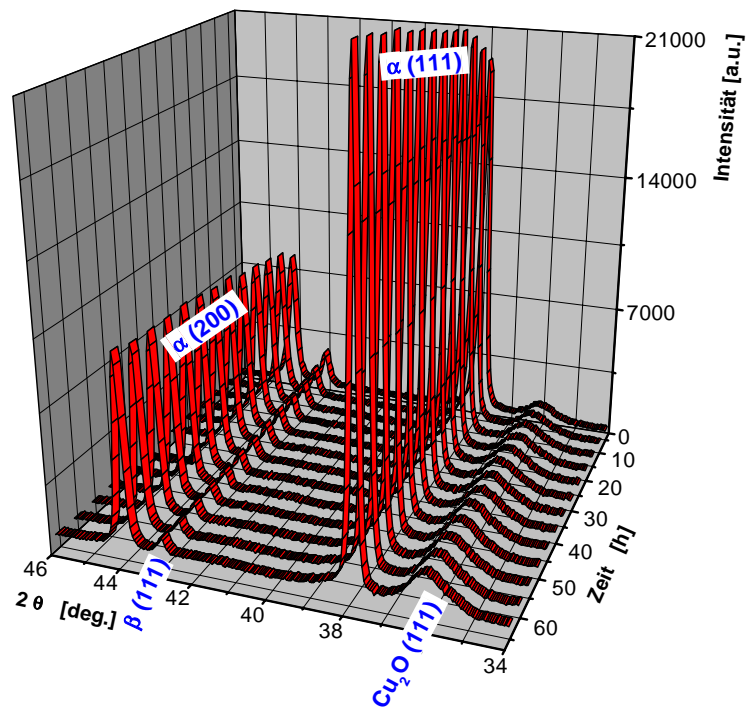
Das Oxidationsverhalten der zweiphasigen Legierung Ag/Cu 72/28 %(g/g) ( $\alpha$ -Phase und  $\beta$ -Phase) an Luft wurde temperaturabhängig zwischen 240 und 510 °C während einer Zeit von 65 h untersucht. Die Abbildung 4-4 zeigt die Diffraktogrammserien im  $2\theta$ -Bereich zwischen 34 und 46° bei den verschiedenen Temperaturen. Der Zeitabstand zwischen den Diffraktogrammen einer Serie beträgt 5 h. Zur Beschreibung der Oxidation wird die zeitabhängige Veränderung der Ausgangsphasen (Ag-reiche  $\alpha$ -Phase und Cu-reiche  $\beta$ -Phase) und der sich bildenden Kupferoxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$ ) herangezogen.

Die Oxidation verläuft bei der niedrigsten Temperatur 240 °C nur bis zum Kupfer(I)-oxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) (Abb. 4-4.1). Der Phasenanteil der kupferreichen ss-Phase nimmt im Verlauf der Zeit ab, während gleichzeitig die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Bildung zunimmt. Die breiten Reflexe des  $\text{Cu}_2\text{O}$  sind ein Anzeichen für kleine Kristallite bzw. Oxidpartikel. Diese bei 240 °C oxidierte Probe zeigt den Anfang der Oxidation. Die Bildung des Kupfer(II)-oxids ( $\text{CuO}$ ) wird erst an der bei 330 °C oxidierten Legierung beobachtet (Abb. 4-4.2). Der Phasenanteil an  $\text{CuO}$  ist bei den Temperaturen 330 und 420 °C gering, nimmt aber mit der Oxidationszeit moderat zu. Deutliche Anteile an  $\text{CuO}$  treten erst mit einer weiteren Temperaturerhöhung bei 510 °C auf (Abb. 4-4.4). Der Fortschritt der Oxidation mit zunehmender Temperatur äussert sich so durch die vermehrte Bildung des  $\text{CuO}$ . Ausserdem ist dafür auch der zeitabhängige Verlauf der Intensitäten der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Reflexe charakteristisch. Bei der Temperatur 240 °C ist nur ein moderater Anstieg der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Reflexe zu erkennen. Die Diffraktogramme der Temperaturen 330 und 420 °C sind besonders durch den hohen Phasenanteil an  $\text{Cu}_2\text{O}$  geprägt. Bei der Temperatur 330 °C steigen die Intensitäten der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Reflexe bis zum Zeitpunkt von 35 h noch deutlich an (Abb. 4-4.2), wogegen bei 420 °C schon nach kürzeren Zeiten hohe Phasenanteile an  $\text{Cu}_2\text{O}$  nachgewiesen werden (Abb. 4-4.3).

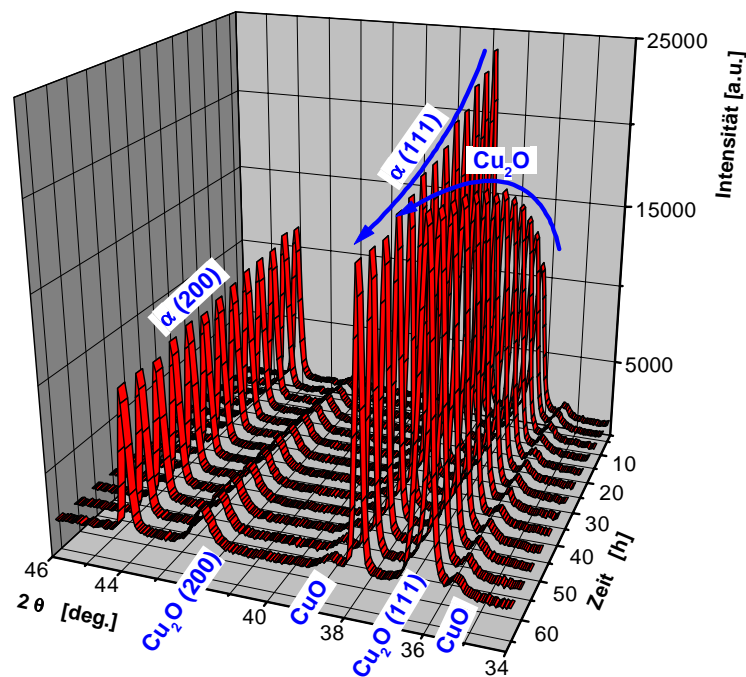
Die Legierung besteht aus zwei Phasen (Ag-reiche  $\alpha$ -Phase und Cu-reiche  $\beta$ -Phase), die beide Silber enthalten. Es ist davon auszugehen, dass Kupfer in

beiden Phasen oxidiert. Die Oxidation der  $\beta$ -Phase geht aus der Diffraktogrammserie bei der Temperatur 240 °C hervor (Abb. 4-4.1). Zur Beschreibung der Oxidation der silberreichen  $\alpha$ -Phase dient die einphasige Silber/Kupfer-Legierung Ag/Cu 92.2/7.8 %(g/g) (Ag-reiche  $\alpha$ -Phase) (Abb. 4-2.3).

Die Gitterkonstanten der silberreichen  $\alpha$ -Phase, anhand deren Wert mit der Vegard-Regel auf den noch verbleibenden bzw. oxidierten Kupferanteil geschlossen werden kann, können in diesem Falle nicht zur Beschreibung der Kupferoxidbildung herangezogen werden. Dafür gibt es vom Probensystem abhängige und apparative Gründe, die folgend erläutert werden. Die Reflexlagen der ursprünglichen silberreichen  $\alpha$ -Phase sind nach der Oxidation von verschiedenen Silberphasen überlagert. Während das Kupfer der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase zum Oxid reagieren kann, oxidiert das Silber in diesen beiden Phasen nicht. Im Diffraktogramm fallen so die Reflexe des Silbers und der ebenfalls kubisch-flächenzentrierten silberreichen  $\alpha$ -Phase zusammen und werden als ein Signal detektiert. Ausserdem sind die Oxidschichten dünn und die Röntgenstrahlung dringt folglich auch in Probenbereiche ein, die noch die ursprüngliche  $\alpha$ -Phase enthalten. Somit überlagern auch die Reflexe der ursprünglichen  $\alpha$ -Phase und der oxidierten  $\alpha$ -Phase. Ausserdem kommt es aufgrund des Probenträgers, der notwendig ist um die Probe im Strahlengang zu fixieren, zu einer Reflexverschiebung (vgl. S.150).

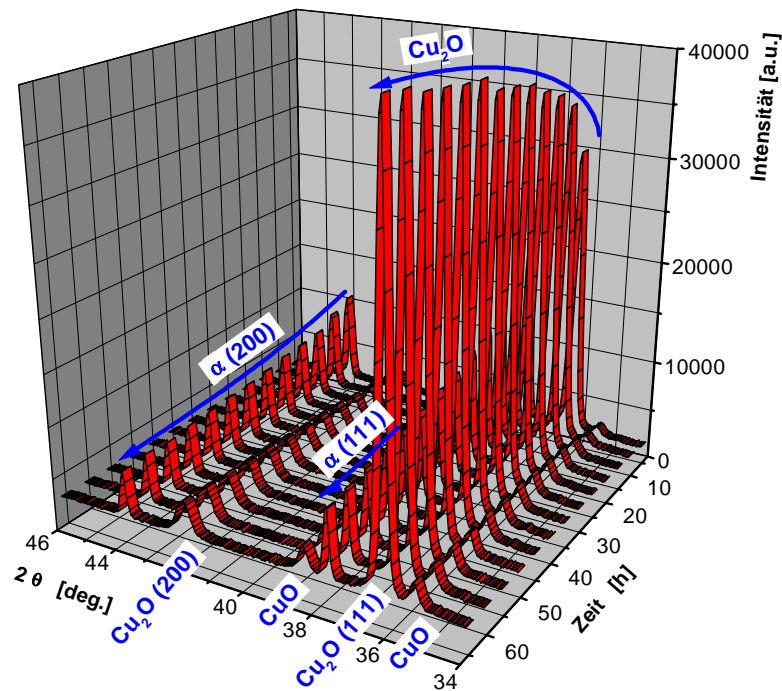


**Abb. 4-4.1:**  $T = 240\text{ °C}$ , Silber/Kupfer-Legierung 72/28 %(g/g) ( $\alpha$ -Phase und  $\beta$ -Phase).

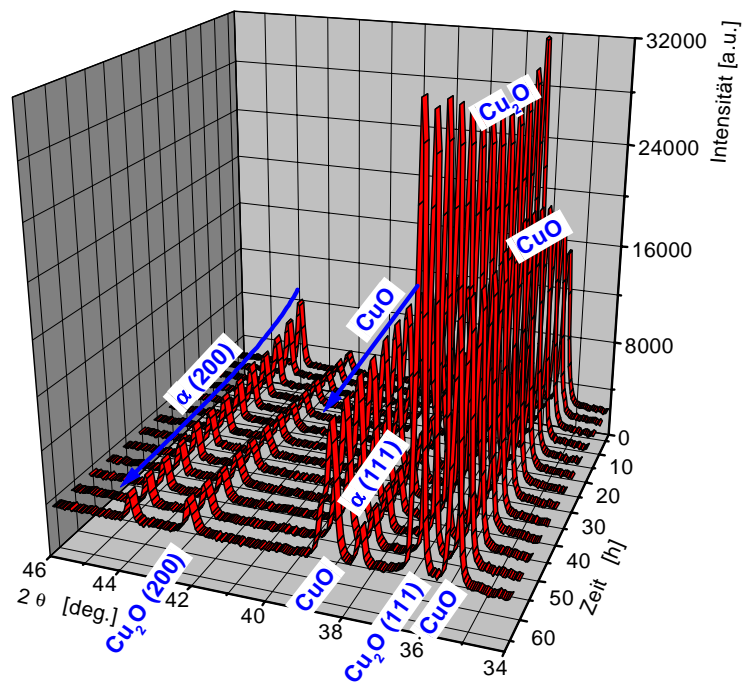


**Abb. 4-4.2:**  $T = 330\text{ °C}$ , Silber/Kupfer-Legierung 72/28 %(g/g) ( $\alpha$ -Phase und  $\beta$ -Phase).





**Abb. 4-4.3:**  $T = 420\text{ °C}$ , Silber/Kupfer-Legierung 72/28 %(g/g) ( $\alpha$ -Phase und  $\beta$ -Phase).

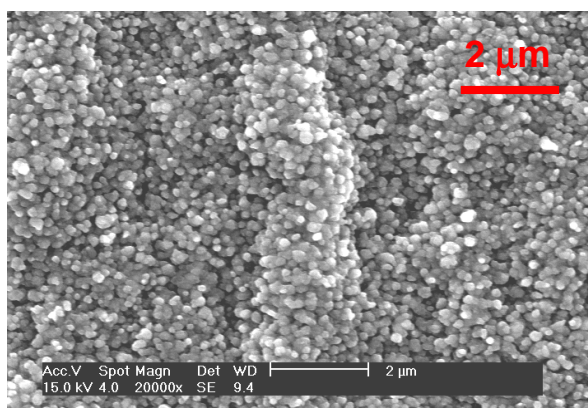


**Abb. 4-4.4:**  $T = 510\text{ °C}$ , Silber/Kupfer-Legierung 72/28 %(g/g) ( $\alpha$ -Phase und  $\beta$ -Phase).

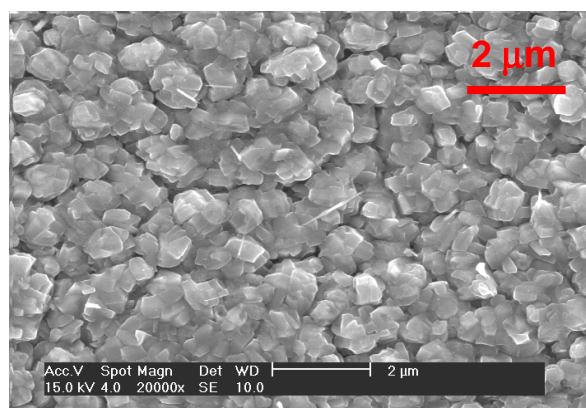
**Abb. 4-4:** In situ Röntgendiffraktometrie an Luft (XRD  $\theta/2\theta$ ,  $\text{Cu K}\alpha_1 + \text{K}\alpha_2$ ), Silber/Kupfer-Legierung 72/28 %(g/g) ( $\alpha$ -Phase und  $\beta$ -Phase),  $t = 65\text{ h}$ .



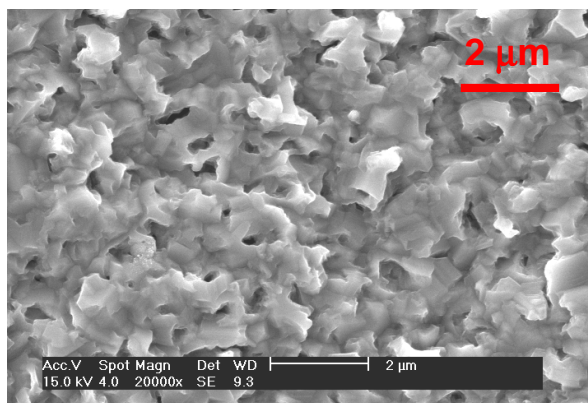
Die Morphologie der oxidierten Silber/Kupfer-Legierungen wurde nach den in situ Oxidationen an Luft mit der Rasterelektronenmikroskopie (SEM) untersucht. In der folgenden Abbildung 4-5 ist der Einfluss der Temperatur auf die Morphologie der oxidierten Oberflächen dargestellt:



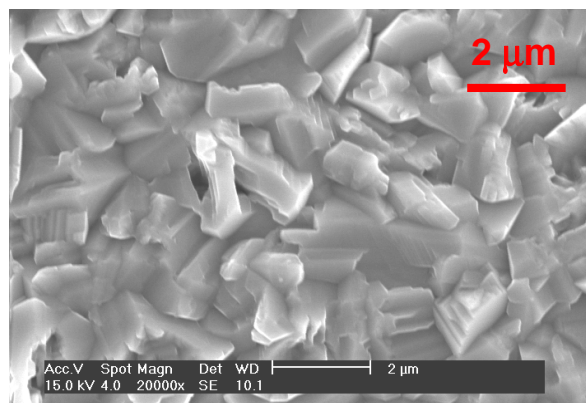
**Abb. 4-5.1:**  $T = 240\text{ °C}$



**Abb. 4-5.2:**  $T = 330\text{ °C}$



**Abb. 4-5.3:**  $T = 420\text{ °C}$



**Abb. 4-5.4:**  $T = 510\text{ °C}$

**Abb. 4-5:** SEM-Aufnahmen nach in situ Röntgendiffraktometrie an Luft,  $t = 65\text{ h}$ , Silber/Kupfer-Legierung 72/28 % (g/g) ( $\alpha$ -Phase und  $\beta$ -Phase).

Zur Interpretation der SEM-Aufnahmen tragen die Ergebnisse der in situ Röntgendiffraktometrie (in situ XRD) mit bei und werden vergleichend aufgeführt. Schliesslich konnten auch anhand der Morphologie der Oxidpartikel die Kupferoxide identifiziert werden.

Die Oxidation verläuft bei der niedrigsten gewählten Temperatur **240 °C** nur bis zum Kupfer(I)-oxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) (vgl. Abb. 4-4.1). Dementsprechend ist diese Probe mit würfelförmigen Oxidpartikeln des kubischen  $\text{Cu}_2\text{O}$  bedeckt (Abb. 4-5.1).

Bedeutende Phasenanteile an Kupfer(II)-oxid ( $\text{CuO}$ ) weisen erst die Diffraktogramme der mit der höchsten Temperatur von **510 °C** oxidierten Legierung nach (vgl. Abb. 4-4.4). An der Oberfläche werden die plättchenförmigen Partikel des monoklinen  $\text{CuO}$  abgebildet (Abb. 4-5.4).

Die Proben der Temperaturen **330 und 420 °C** nehmen eine Zwischenstellung ein. Mittels in situ XRD wurden nur geringe und mit der Zeit allmählich zunehmende Anteile an Kupfer(II)-oxid ( $\text{CuO}$ ) nachgewiesen (vgl. Abb. 4-4.2 und Abb. 4-4.3). Diese beginnende  $\text{CuO}$ -Bildung geht auch aus den SEM-Abbildungen hervor. Bei der Temperatur 330 °C sind an der Oberfläche agglomerierte Oxidpartikel zu erkennen (Abb. 4-5.2), die noch eine überwiegend kubische Morphologie haben. Mit zunehmender Temperatur bildet sich bei 420 °C eine flächige Oxidschicht aus (Abb. 4-5.3), deren Rauigkeit nicht mehr durch die Abmessungen der Agglomerate, sondern durch die Grösse der einzelnen Oxidteilchen bestimmt ist. Zur Morphologie der Oxidschicht trägt zunehmend die plättchenförmige Gestalt des  $\text{CuO}$  bei.

Zusammenfassend wird anhand der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (SEM) bei der Erhöhung der Temperatur ein nahezu kontinuierlicher Übergang von der Morphologie des kubischen  $\text{Cu}_2\text{O}$  zum monoklinen  $\text{CuO}$  festgestellt. Auch die in situ Röntgendiffraktometrie (in situ XRD) bestätigt die Zunahme des  $\text{CuO}$ -Anteils mit der Temperaturerhöhung.

Die Rasterelektronenmikroskopie bildet aber nur die oberflächennahen Oxidpartikel ab, während die in situ Röntgenbeugung Bulk-Informationen der oxidischen Phasenzusammensetzung liefert. In Kombination der röntgendiffraktometrischen und elektronenmikroskopischen Ergebnisse kann, falls beide Kupferoxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$ ) vorliegen, auch auf die tiefenabhängige Zusammensetzung der Oxide geschlossen werden. So ist davon auszugehen, dass bei der höchsten Temperatur (510 °C) eine schichtartige Anordnung der Kupferoxide auftritt. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme bildet die aus  $\text{CuO}$  bestehende Deckschicht ab. Das ebenfalls nachgewiesene  $\text{Cu}_2\text{O}$  muss folglich in tiefer gelegenen Probenbereichen lokalisiert sein. Die Proben im mittleren Temperaturbereich (330 und 420 °C) zeigen anhand der Morphologie, dass die beiden röntgendiffraktometrisch nachgewiesenen Kupferoxide nebeneinander vorliegen.